

(6)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-023659

(43)Date of publication of application : 12.02.1983

(51)Int.Cl.

C07C149/20
C07F 7/22
// C08F299/04
C08K 5/36
C08L 27/00

(21)Application number : 56-121692

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 03.08.1981

(72)Inventor : WAKAMATSU MASASHI
KIYOFUJI TOSHIMI
MAEDA SHUICHI
HONDA KEI

(54) SULFUR-CONTAINING ORGANIC COMPOUND

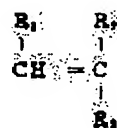
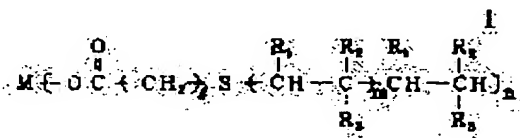
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The sulfur-containing organic compound of formula [R₁ and R₂ are H or CH₃; R₃ is COOR₄ (R₄ is alkyl), alkyl, allyl, etc.; M is H, NH₄, Li, Na, K, etc.; l is 1 or 2; m is 1W50; n is 1W3].

EXAMPLE: β-Mercaptopropionic acid/isobutyl acrylate oligomer.

USE: Stabilizer for a halogen-containing resin, anti-shrink agent for unsaturated polyester, and raw material of solid paint.

PROCESS: The compound of formula wherein the terminal group is carboxyl group can be obtained by reacting a mercaptocarboxylic acid with required molar ratio of a polymerizable unsaturated monomer of formula II in toluene in the presence of di-tertiary-butyl peroxide as an initiator under heat refluxing at 108W112° C for 8 hours, and removing toluene from the reaction mixture under reduced pressure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B2)

平3-14016

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成3年(1991)2月25日

C 07 C 323/52
 C 07 F 7/22
 C 08 F 2/38
 C 08 K 5/36
 C 08 L 27/00

MCN
 KHN

N

8217-4H
 8018-4H
 8215-4J
 7167-4J

発明の数 1 (全10頁)

⑮発明の名称 硫黄含有オリゴマー

⑯特 願 昭56-121692

⑰公 開 昭58-23659

⑱出 願 昭56(1981)8月3日

⑲昭58(1983)2月12日

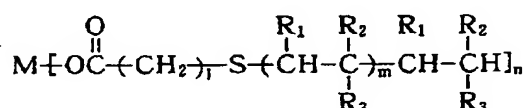
⑳発 明 者 若 松 正 志 千葉県市原市辰巳台東4の4
 ㉑発 明 者 清 藤 俊 美 千葉県君津郡袖ヶ浦町久保田2848の182
 ㉒発 明 者 前 田 秀 一 大阪府堺市新金岡町4の7の56
 ㉓発 明 者 本 田 圭 大阪府枚方市大垣内町1の3の5
 ㉔出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 株式会社
 ㉕代 理 人 弁理士 高橋 勝利
 審 査 官 星 野 紹 英

I

2

㉖特許請求の範囲

1 一般式



但し、1:1~2の整数

m:1~50の整数

n:1~3の整数

R₁、R₂:H、CH₃

R₃:COOR₄、 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_5$ 、アルキル基、ア

リル基

R₄、R₅:アルキル基M:H、NH₄、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Al、Sn、Sb、R₆Sn、(R₆)₂SnR₆:アルキル基、アルコキシカルボニルアル

キル

で表わされる硫黄含有オリゴマー。

2 Mが金属であることを特徴とする特許請求の
 範囲第1項記載の硫黄含有オリゴマー。

3 ハロゲン含有樹脂用安定剤として用いること

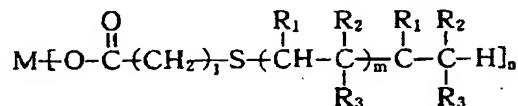
を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の硫黄含
 有オリゴマー。

発明の詳細な説明

本発明は新規な硫黄含有オリゴマーに関するも
 5 のである。

本発明らは熱安定性、滑性、透明性、耐候性、
 耐チョーキング性にすぐれ、しかもブルーミング
 性を生じ難く、さらにすぐれた発泡セル調整能を
 有する硫黄含有オリゴマーを鋭意検討した結果、
 10 本発明に至った。

即ち、本発明は一般式



15

但し、1:1~2の整数

m:1~50の整数

n:1~3の整数

R₁、R₂:H、もしくはCH₃

R₃:COOR₄、 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_5$ 、アルキル基、ア

リル基

R_1, R_2 : アルキル基

M : H, NH_4 , Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Sn, Sb, R_6Sn , $(R_6)_2Sn$

R_6 : アルキル基、アルコキシカルボニルアルキル

で表わされる新規な硫黄含有オリゴマーを提供する。

本発明の化合物は例えばメルカプトカルボン酸の存在下で重合性不飽和単量体を重合してなる末端カルボキシル基を有する数平均重合度50以下の硫黄含有オリゴマー若しくはその金属塩である。かかるメルカプトカルボン酸としては、例えばメルカプト酢酸、 β -メルカプトプロピオン酸などがあげられる。また重合性不飽和単量体は、一般



で表わされるものであり、例えばスチレン、メチルスチレン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、クロトン酸エチルクロトン酸エチルなどがあげられ、これらの単量体の一種又は二種以上を混合して使用してもよい。

本発明のオリゴマーに於ける金属としては、Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Sn, Sbの金属原子があげられる。また、かかる錫原子の他に有機錫化合物、即ち R_6Sn 或いは $(R_6)_2Sn$ (R_6 はアルキル基又はアルコキシカルボニルアルキルである) でも良く、例えばモノアルキル錫、ジアルキル錫、モノエステル錫及びジエステル錫などがあげられ、これらのアルキル基としては例えばメチル、ブチル、オクチルなどがあげられ、さらにエステル残基としては、 β -(ブトキシカルボニル)エチルなどのアルコキシカルボニルアルキルがあげられる。又、上記一般式中の M がHである場合の末端カルボキシル基を有するオリゴマーは数平均重合度50以下のものであり、好ましくは2~40のものである。例えば該化合物がハロゲン含有樹脂用安定剤として用いられる場合には数平均重合度が50以上のものは金属含

有量が低下し、耐熱性の点で効果が著しく劣るので好ましくない。

本発明のオリゴマーは例えば次のようにして容易に合成される。

- 5 (1) トルエン溶媒中で開始剤としてジ・ターシャリブチルパーオキサイドを用い、メルカプトカルボン酸と重合性不飽和単量体とを必要とするモル比で108~112°Cで加熱、還流下8時間反応させ、反応終了後、減圧下でトルエンを除去させることにより末端がカルボキシ基である化合物が得られる。

- 10 \triangleleft 又、金属塩はトルエン溶媒中で上記で合成された末端カルボキシ化合物と金属水酸化物或いは金属酸化物とを反応させ、110°C前後でトルエン共沸による脱水を行ない反応終了後、トルエンを除去することによつて得ることができる。

- 15 尚、本発明の一般式で表わされるオリゴマー中の m は通常、メルカプトカルボン酸と重合性不飽和単量体とのモル比に大きく影響され、又、 n は M の金属の価数により決まる。それ故、本発明の化合物は一般的にメルカプトカルボン酸1モルに対して重合性不飽和単量体2~51モルの割合で反応してなるものであり、好ましくは2~40モル反応してなるものである。

- 25 而して本発明のオリゴマーは一般式中の m が1~50の整数であるものの実質的には数種の平均値のものである。

- 30 本発明の化合物は種々の用途に用いられるが、特にハロゲン含有樹脂用安定剤、不飽和ポリエステル収縮防止剤、固形塗料原料として有用である。

- 35 本発明のオリゴマーはハロゲン含有樹脂用安定剤として用いられた場合には取り分け優れた効果を発揮することができる。

- 一般に、ポリ塩化ビニルなどのハロゲン含有樹脂は加熱成型加工を行う際に主として脱ハロゲン化水素に起因する熱分解を起しやすく、さらに加工機械の金属面に樹脂が粘着して流動困難になる。従来からかかる不利益をさけるために安定剤、滑剤が配合されてきた。これら安定剤としては多くの金属石鹼が使用されてきたが、中でも特に耐熱性の点で効果のあるカドミウム石鹼あるいは鉛石鹼が有用であるとされたものの毒性の点を

指摘されている。このためカルシウム石鹼、バリウム石鹼、亜鉛石鹼などを組み合わせた研究がなされてきているが、未だカドミウム石鹼、鉛石鹼にくらべ相当する効果をあげるにいたっていない。一方、滑剤としてはステアリン酸などの脂肪酸およびそれらのエステル類、メチレンビスアミドなどのアミド類、パラフィン、低分子量ポリエチレンワックスなどがあげられる。しかしながら、これらの滑剤は例えばステアリン酸、メチレンビスアミド、パラフィン及びポリエチレンワックスなどは透明性を損ない、ブルーム現象を生じる欠点があり、十分なものでない。又、ブチルステアレートなどのエステル類は滑性が充分でなく単独使用では成形性を損なう。

これらを解決するため特開昭51-28848に見られるごとくアクリル酸エステルオリゴマーの金属塩等が検討されているが通常の方法で合成された場合は、分子内にカルボキシル基を有するため分子内架橋を形成しやすく十分な滑性効果を発揮しえない。

しかるに、本発明のオリゴマーは驚くべきことにかかる欠点が改良されたものである。

本発明の化合物をハロゲン含有樹脂用安定剤として用いる場合の使用量は通常、樹脂100重量部に対して0.1~20重量部である。かかる量が0.1重量部以下では効果はほとんど認められず、20重量部以上添加しても著しい効果の向上は認められない。

本発明のオリゴマーを含むハロゲン含有樹脂の熱安定性を向上させる為に、バリウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム等の脂肪酸塩、有機錫脂肪酸塩、有機錫メルカプト化合物、有機錫マレイン酸塩、有機錫マレイン酸エステル塩などの安定剤、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルノニルホスファイト、フェニルイソデシルホスファイト、フェニルジノニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、4,4'-イソプロピリデンジフェノールデシルホスファイトなどで代表される有機亜リン酸エステルやエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ樹脂で代表されるエポキシ化合物などの安定化助剤を単独又は併用して用いることができる。

さらに、フタル酸エステル系可塑剤、その他の酸エステル系可塑剤、重縮合ポリエステル系可塑剤、磷酸エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、塩素系可塑剤及びその他の可塑剤を用途に応じて適宜使用できる。

その他必要に応じて、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、有機キレーター、顔料、充填剤、発泡剤、帯電防止剤、防曇剤、プレートアウト防止剤、表面処理剤、滑剤、難燃剤、光安定剤、螢光剤、防微剤、殺菌剤、金属不活性剤、非金属安定化剤、加工助剤、離型剤、衝撃改良剤などを混合して用いてもよい。

本発明のオリゴマーが配合され得るハロゲン含有樹脂としては次のようなものがある。例えばポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニルなどである。

本発明をさらに説明するために実施例を挙げる。しかし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、実施例1~3には本発明のオリゴマーの合成を、また実施例4~6には本発明のオリゴマーを添加したハロゲン含有樹脂の組成物およびそれらの安定効果を示す。

実施例 1

(β -メルカプトプロピオン酸/アクリル酸イソブチルオリゴマーの合成)

4つ口のすり合わせ丸底2ℓフラスコにアクリル酸イソブチル214g (1.67モル)、トルエン607g、 β -メルカプトプロピオン酸58g (0.63モル)、ジターシャリブチルパーオキサイド13.29g (0.091モル)を仕込み、 N_2 ガスを液面下に吹き込んだ。15分後、105~110℃まで昇温し110℃で還流下1時間保持した。その後温度を110℃に保ったままアクリル酸イソブチル490g (3.83モル)と β -メルカプトプロピオン酸135g (1.47モル)

7

8

を別々の滴下ロートより3時間かけて滴下し、滴下終了後も110°C前後に保ったまま4時間反応を行ない、β-メルカプトプロピオン酸/アクリル酸イソブチルオリゴマーのトルエン溶液(I)を得た。(I)の不揮物分59.3%、粘度(25°C) 60cp、色相(ガードナー法)1>、酸価67.8。

さらに(I)からトルエンを除去しβ-メルカプトプロピオン酸/アクリル酸イソブチルオリゴマー(N₁)を得た。かかるオリゴマーN₁は数平均分子量530、不揮発分99.4%、粘度(25°C) 5800cp、色相(ガードナー法)1>、酸価112.2であつた。

尚、得られたオリゴマーの構造は表1に示す特性値から同定された。

実施例 2

(β-メルカプトプロピオン酸/アクリル酸イソブチルオリゴマーBa塩の合成)

実施例1のオリゴマートルエン溶液(I)(酸価67.8) 500gと水酸価バリウム(Ba(OH)₂・8H₂O) 95.5g(0.3モル)とを1ℓ丸底フラスコに仕込み、110°C前後でトルエン還流下4時間反応させ生成した水53gを留去した。反応終了後、ろ過し、更に減圧下でトルエンを留去してβ-メルカプトプロピオン酸/アクリル酸イソブチルオリゴマーBa塩(N₂)を得た。このものは不揮発分99.0%、粘度(25°C) 148P<、Ba含有量12.0%(原子吸光光度法)であつた。尚、得られたオリゴマーの構造は表1に示す特性値から同定された。

実施例 3

表1に示す原料を用い実施例1および2と同様にしてオリゴマーN₃~20を得た。尚、得られた各オリゴマーの構造は表1に示す特性値から同定された。

表 1

| オリゴマー | | | | | | |
|-------|----------------------|------------------------------|-------|--------|-------|----------|
| No. | 末端カルボキシオリゴマー | | | | | 金属成分 |
| | メルカプトカルボン酸 | オレフィン単量体 | 平均重合度 | 数平均分子量 | 酸価 | |
| 1 | β -メルカプトプロピオン酸 | アクリル酸イソブチル | 3.2 | 530 | 112.2 | — |
| 2 | β -メルカプトプロピオン酸 | アクリル酸イソブチル | 3.2 | 530 | 112.2 | Ba |
| 3 | β -メルカプトプロピオン酸 | アクリル酸エチル | 18.9 | 2000 | 26.5 | — |
| 4 | β -メルカプトプロピオン酸 | メタクリル酸メチル | 13.9 | 1510 | 35.8 | — |
| 5 | メルカプト酢酸 | スチレン | 6.7 | 800 | 67.8 | — |
| 6 | メルカプト酢酸 | スチレン | 6.7 | 800 | 67.8 | Ca |
| 7 | β -メルカプトプロピオン酸 | アクリル酸エチル | 9.4 | 1060 | 50.4 | Ba |
| 8 | β -メルカプトプロピオン酸 | アクリル酸エチル | 37.5 | 3870 | 13.6 | ジブチルSn |
| 9 | メルカプト酢酸 | アクリル酸nブチル | 9.6 | 1330 | 40.7 | Ca |
| 10 | β -メルカプトプロピオン酸 | アクリル酸イソブチル | 14.7 | 2000 | 23.2 | ジブチルSn |
| 11 | β -メルカプトプロピオン酸 | メタクリル酸メチル | 13.9 | 1510 | 35.8 | Zn |
| 12 | メルカプト酢酸 | メタクリル酸メチル | 18.5 | 1950 | 27.7 | Ba |
| 13 | メルカプト酢酸 | メタクリル酸メチル | 4.5 | 550 | 93.5 | Ca |
| 14 | メルカプト酢酸 | メタクリル酸メチル | 4.5 | 550 | 93.5 | Zn |
| 15 | メルカプト酢酸 | アクリル酸nブチル | 9.6 | 1330 | 40.7 | — |
| 16 | β -メルカプトプロピオン酸 | アクリル酸イソブチル | 14.7 | 2000 | 23.2 | Zn |
| 17 | β -メルカプトプロピオン酸 | クロトン酸メチル | 4.4 | 560 | 91.5 | Ca |
| 18 | メルカプト酢酸 | スチレン/アクリル酸メチル(モル比1/1) | 4.7 | 580 | 97.6 | Ca |
| 19 | メルカプト酢酸 | アクリル酸メチル/メタクリル酸メチル(モル比1/1) | 9.3 | 970 | 54.6 | Ba |
| 20 | β -メルカプトプロピオン酸 | アクリル酸イソブチル/メタクリル酸メチル(モル比1/2) | 37.0 | 4160 | 12.8 | Ba |
| 21 | β -メルカプトプロピオン酸 | アクリル酸エチル | 61.5 | 6250 | 9.5 | Ca(0.3%) |
| 22 | メルカプト酢酸 | メタクリル酸メチル | 60.9 | 6190 | 9.9 | Ba(1.0%) |
| 23 | メルカプト酢酸 | アクリル酸イソブチル | 61.3 | 7940 | 6.7 | Zn(0.4%) |
| 24 | ドデシルメルカプタン | メタクリル酸/メタクリル酸メチル(モル比1/3) | 3.7 | 560 | 94.3 | Ca(3.3%) |
| 25 | ドデシルメルカプタン | メタクリル酸/メタクリル酸メチル(モル比1/3) | 3.7 | 560 | 94.3 | Zn(5.2%) |

| No. | 元素分析 | | | | (%) | IR(cm^{-1}) | | 屈折率 (25°C) |
|-----|------|-----|------|-----|---------|---------------------------|--|---------------|
| | C | H | O | S | 金属 | $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ | | |
| 1 | 59.3 | 8.6 | 25.9 | 6.2 | — | 1740 *1720 | | 1.468 |
| 2 | 51.9 | 7.6 | 29.1 | 5.4 | Ba 12.0 | 1740 1560 | | 1.486 |
| 3 | 59.2 | 7.6 | 31.7 | 1.5 | — | 1740 *1720 | | 1.459 |
| 4 | 58.2 | 8.0 | 31.8 | 2.0 | — | 1740 *1720 | | 1.460 |
| 5 | 85.2 | 7.2 | 4.0 | 5.8 | — | 1720 | | 1.505 |
| 6 | 83.1 | 7.0 | 3.9 | 3.6 | Ca 2.4 | 1580 | | 1.500 |
| 7 | 54.4 | 7.2 | 30.0 | 2.6 | Ba 5.8 | 1740 1580 | | 1.468 |
| 8 | 59.0 | 7.8 | 31.0 | 0.8 | Sn 1.4 | 1740 1600 | | 1.458 |
| 9 | 62.5 | 8.8 | 25.0 | 2.3 | Ca 1.4 | 1740 1580 | | 1.470 |
| 10 | 64.4 | 8.9 | 23.0 | 1.3 | Sn 2.4 | 1740 1605 | | 1.466 |
| 11 | 56.6 | 7.8 | 30.6 | 2.0 | Zn 2.0 | 1740 1590 | | 1.468 |
| 12 | 57.0 | 7.5 | 30.8 | 1.4 | Ba 3.3 | 1740 1580 | | 1.464 |
| 13 | 53.5 | 7.4 | 30.9 | 5.0 | Ca 3.2 | 1740 1570 | | 1.480 |
| 14 | 52.3 | 7.1 | 30.5 | 4.9 | Zn 5.2 | 1740 1580 | | 1.480 |
| 15 | 63.3 | 9.0 | 27.4 | 2.3 | — | 1740 *1720 | | 1.463 |
| 16 | 63.5 | 9.0 | 24.9 | 1.3 | Zn 1.3 | 1740 1600 | | 1.465 |
| 17 | 54.3 | 7.3 | 30.3 | 5.1 | Ca 3.2 | 1740 1570 | | 1.481 |
| 18 | 64.7 | 8.1 | 18.6 | 5.3 | Ca 3.3 | 1740 1570 | | 1.482 |
| 19 | 52.0 | 6.9 | 32.0 | 2.8 | Ba 6.3 | 1740 1580 | | 1.471 |
| 20 | 60.9 | 8.2 | 28.7 | 0.7 | Ba 1.5 | 1740 1600 | | 1.459 |
| 21 | | | | | | | | |
| 22 | | | | | | | | |
| 23 | | | | | | | | |
| 24 | | | | | | | | |
| 25 | | | | | | | | |

(註) *: Shoulder

平均重合度: オレフィン単量体の平均重合度

数平均分子量: 金属成分を除いたオリゴマーの数平均分子量

尚、No21~25のものは比較のためのものである。

実施例 4

ポリ塩化ビニル樹脂 ($\bar{p}=800$) 100重量部に対して表2に示す化合物を配合し、表面温度165°Cの8インチ二本ロールにて5分間混練し、0.6mm厚のテストピースをつくり170°Cのギャーオーブ

40 Nで熱安定性試験を、又、170°Cのプレスで2mm厚の板を作成して透明性試験を行なった。さらにブラベンダープラストグラフによる試験、屋外バクロによる耐候性試験を行なった。その結果を表2に示す。

実施例 5

表3に示す配合で実施例4と同じ操作によりテストピースを作成し、熱安定性試験、透明性試験を行なった。又、表面温度170℃の8インチ二本ロール上における粘着性試験を行なった。その結果を表3に示す。

実施例 6

次の配合で実施例4と同じ操作でテストピースを作成し、180℃での熱安定性試験、160℃のプレス成形による2mm厚の板の透明性試験、又、170℃の8インチ二本ロール上に於ける粘着性試験およびブルーム試験を行なった。その結果を表4に示す。

(配合)

PVC($\bar{p}=1050$)

100重量部

DOP

48

表

エポキシ化大豆油

(エポサイザーW-100EL)

2

ジフェニルノニルフオスファイト

0.8

安定剤 (表4に示すもの)

表4に示す量

5 実施例 7

次の配合に基づく配合物を表面温度150℃の8インチ二本ロールにて5分間混練し、0.6mm厚のテストピースを作成し、200℃のギャオープンにて一定時間毎に発泡させ、その発泡体の発泡倍率及びそのセル状態を観察した。その結果を表5に示す。

(配合)

PVC($\bar{p}=1050$)

100重量部

DOP

60

アゾジカーボンアミド

3

安定剤 (表5に示すもの)

表5に示す量

2

| 項目 \ No | | | 実施例 | | | | 比較例 | | | |
|------------------------------|----------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | 2-1 | 2-2 | 2-3 | 2-4 | 2-1 | 2-2 | 2-3 | 2-4 |
| 安定剤 | No. 6 (Ca塩) | | 1.5 | | | | | | | |
| | No. 17 (Ca塩) | | | 1.0 | | | | | | |
| | No. 7 (Ba塩) | | | | 2.0 | | | | | |
| | No. 11 (Zn塩) | | | | | 2.5 | | | | |
| | No. 14 (Zn塩) | | 1.0 | | 1.0 | | | | | |
| | ステアリン酸カルシウム | | | | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | | |
| | ステアリン酸亜鉛 | | | 0.5 | | | 1.0 | 1.0 | 0.5 | |
| | ポリエチレンワックス (Mw=2000) | | | | | | | 0.5 | | |
| | No. 21 (Ca塩) | | | | | | | | 4.0 | |
| 金属モル比 (Ca/Zn又はBa/Zn) | No. 24 (Ca塩) | | | | | | | | | 1.0 |
| | No. 25 (Zn塩) | | | | | | | | | 1.0 |
| | | | 1.15 | 1.01 | 1.08 | 2.2 | 1.04 | 1.04 | 0.38 | 1.04 |
| 熱安定性 (初期着色) | | | 無色 | 無色 | 無色 | 無色 | 淡赤色 | 淡赤色 | 無色 | 無色 |
| 170℃での黒化時間 (分) | | | 35 | 35 | 35 | 45 | 30 | 30 | 20 | 30 |
| 透明性 | | | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ | × | ○ | ○ |
| ブラベンダーでのゲル化時間 (分) | | | 1.5 | 1.0 | 1.5 | 1.5 | 2.0 | 3.5 | 1.5 | 1.5 |
| (170℃、55g、30rpm) 定常トルク (kgm) | | | 2.70 | 2.70 | 2.65 | 2.65 | 2.95 | 2.50 | 2.70 | 2.90 |

| 項目 \ No. | 実施例 | | | | 比較例 | | | |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|----------|----------|--------|--------|
| | 2-1 | 2-2 | 2-3 | 2-4 | 2-1 | 2-2 | 2-3 | 2-4 |
| 耐候性 (屋外バ 耐変色性 クロ、6ヶ月) 耐チョー キング性 | ○ ◎ | ○ ◎ | ○ ◎ | ○ ○ | ○ ○~△ | ○ △~× | ○ ○ | ○ ○ |

(註) 安定剤Naのものは表1に示すオリゴマーである。

透明性：◎極めて良好 ○良好 △若干くもる ×不透明

金属モル比 (Ca/Zn又はBa/Zn)

表 3

| 項目 \ No. | 実施例 | | | | | 比較例 | | |
|--|--------------------|----------------|--------------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| | 3-1 | 3-2 | 3-3 | 3-4 | 3-5 | 3-1 | 3-2 | 3-3 |
| PVC ($\bar{P}=800$) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| MBS (カネエースB-12 ¹⁾) | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| DOP | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| エポキシ化大豆油 (エポサイザーW-100EL ²⁾) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 安定剤 Na 9 (Ca塩) Na 13 (Ca塩) Na 14 (Zn塩) Na 11 (Zn塩) Na 8 (ジブチルSn塩) ステアリン酸カルシウム ステアリン酸亜鉛 Na 23 (Zn塩) Na 24 (Ca塩) Na 25 (Zn塩) | 2.0 1.3 | 1.0 0.5 | 1.0 1.0 | 2.0 1.0 | 1.0 1.0 0.5 | 1.0 1.0 0.5 | 1.0 1.0 5.0 | 1.0 0.5 |
| 金属モル比 (Ca/Zn) | 1.8 | 2.1 | 2.6 | 2.7 | 2.1 | 2.1 | 5.4 | 2.1 |
| 170°Cでの熱安定性 〔黒化時間(分)〕 | 55 | 60 | 65 | 60 | 50 | 45 | 55 | 50 |
| 透明性 | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 170°Cでのロール粘着時間 (分) | 45 | 42 | 45 | 42 | 40 | 30 | 35 | 35 |

(註) カネエースB-12¹⁾：鐘淵化学社製品

エポサイザーW-100EL²⁾：大日本インキ化学社製品

安定剤Naのものは表1に示すオリゴマーである

表 4

| 項目 | | No. | 実施例 | | | | | 比較例 | | |
|------------------------------------|------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| | | | 4-1 | 4-2 | 4-3 | 4-4 | 4-5 | 4-1 | 4-2 | 4-3 |
| 安定剤 | No. 7 | (Ba塩) | 3.0 | | 2.0 | | 1.5 | | | |
| | No. 20 | (Ba塩) | | 3.0 | | | | | | |
| | No. 14 | (Zn塩) | 1.0 | | | 1.0 | | | | |
| | No. 11 | (Zn塩) | | 1.0 | | | 1.0 | | | 1.0 |
| | ステアリン酸バリウム | | | | | 1.0 | | 1.0 | | |
| | ステアリン酸亜鉛 | | | | 0.3 | | | 0.5 | | |
| | No. 22 | (Ba塩) | | | | | | | 5.0 | 5.0 |
| | No. 23 | (Zn塩) | | | | | | | 5.0 | |
| 金属モル比 (Ba/Zn) | | | 1.6 | 1.1 | 1.3 | 1.9 | 2.1 | 1.8 | 1.22 | 1.2 |
| 熱安定性 初期着色 | | | 無色 | 無色 | 無色 | 無色 | 無色 | 淡黄色 | 無色 | 無色 |
| (180℃) 黒化時間 (分) | | | 70 | 65 | 65 | 75 | 75 | 60 | 55 | 60 |
| 170℃ ロール粘着性 (分) | | | 65 | 65 | 65 | 70 | 70 | 55 | 60 | 55 |
| 透明性 | | | ◎ | ◎~○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○~△ | ○ |
| ブルーム性 (70℃、24hrs、H ₂ O) | | | ○ | ○ | ○~△ | ○ | ○ | △~× | ○ | ○ |

(註) ブルーム性の評価 ○：ブルームなし △：わずかにブルーム ×：激しくブルーム
安定剤No.のものは表1に示すオリゴマーである。

表 5

| 項目 | | No. | 実施例 | | | | | 比較例 | |
|-------------|-------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | 5-1 | 5-2 | 5-3 | 5-4 | 5-5 | 5-1 | 5-2 |
| 安定剤 | No. 18 | (Ca塩) | 1.0 | | | | | | |
| | No. 12 | (Ba塩) | | 1.0 | | | | | |
| | No. 19 | (Ba塩) | | | 1.0 | | | | |
| | No. 14 | (Zn塩) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | | | |
| | No. 3 | | | | | | 1.0 | | |
| | ステアリン酸カルシウム | | | | | 0.5 | | 1.0 | |
| | ステアリン酸バリウム | | | | | | 1.0 | | 1.0 |
| | ステアリン酸亜鉛 | | | | | | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 発泡倍率 (200℃) | 90秒 | | 2.05 | 2.12 | 2.07 | 2.20 | 2.25 | 2.35 | 2.21 |
| | 120 // | | 3.70 | 3.91 | 3.88 | 3.98 | 4.10 | 4.60 | 4.58 |
| | 150 // | | 4.25 | 4.50 | 4.39 | 4.60 | 4.90 | 5.11 | 5.01 |
| | 180 // | | 4.58 | 4.75 | 4.09 | 4.88 | 5.0 | 5.30 | 5.24 |
| セル状態 (200℃) | | 90秒 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ |

| 項目 \ Na | | 実施例 | | | | | 比較例 | |
|---------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 5-1 | 5-2 | 5-3 | 5-4 | 5-5 | 5-1 | 5-2 |
| | 120 // | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| | 150 // | ○~△ | ○~△ | ○~△ | △ | △ | × | × |
| | 180 // | ○~△ | ○~△ | ○~△ | △ | △ | × | × |

(註) 安定剤Naのものは表1に示すオリゴマーである。